⑱ 日本国特許庁(JP)

10 特許出願公開

® 公開特許公報(A)

平3-205439

48公開 平成3年(1991)9月6日

	3	識別配号	庁内整理番号
C 08 L	23/10	LCE	7107-4 J
// C 08 F	23/16 2/00	LCY MAF	7107-4 J 7107-4 J
" O 00 .	4/654	MEG	8016-4 J
	210/02	MJN	7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

公発明の名称 塑弾性ポリプロピレン組成物

②特 顧 平2-115717

❷出 順 平2(1990)5月1日

優先権主張 ②1989年4月28日 3イタリア(IT) 3020328 A/89

70発明者 ジュリアーノ、チェキ イタリー国フエララ、ピア、ウーゴ、フオスコロ、2

ン

②発 明 者 フロリアノ、ググリエ イタリー国フエララ、ピア、アエロポルト、96

ルモ

⑪出 願 人 ハイモント、インコー アメリカ合衆国デラウエア州、ニユーカツスル、カウンテ

ポレーテッド イー、センタービル、ロード、2801

四代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明和書

1. 発明の名称

製弾性ポリプロピレン組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) アイソタクチック指数が80を上回るホモポリマーポリプロピレンであるか、またはエチレンおよび/またはオレフィンCH2=CHR(但し、Rは2~6個の炭素原子を育するアルキル基)との結晶性プロピレンコポリマーであって、85重量%を上回るプロピレンを含み、アイソタクチック指数が85を上回るものを10~80重量部、

(8) エチレンを含み、窓型でキシレンに不捨性である結晶性ポリマー個分を10~40重量部、および(C) 所望により少量のジエンを含み、室型でキシレンに可溶性であり且つエチレンを40~70重量%含む非品質のエチレン・プロピレンコポリマー副分を80~60重量部、

を有して成るポリプロピレン組成物であって、曲

げ弾性率が700 Mpa 未満であり、75%での残留仲 びが80%未満であり、引張応力が6 Mpa を上回り 且つノッチ付アイソットレジリエンスが-20℃お よび-40℃で800 J/m を上回る組成物。

- 2. 重合したエチレンの総合量が20~80重量 %である、請求項1に記載の組成物。
- 3. 曲げ弾性率が200~500 Mpa であり、残留伸びが20~50%であり且つ引張応力が8~20 Mpa である、請求項1および2のいずれか1項に記載の組成物。
- 4. 平均直径が800~7000mであり、波動性が80秒未摘であり且つ充填した嵩密度が0.4 g/ccを上回る長球状粒子の形態である、請求項1に記載の組成物。
- 5. プロピレン、またはそれとエチレンおよび/またはαーオレフィンとの混合物からポリマー相(A) を形成する重合股階と、所望によりジエンを含むエチレンープロピレン混合物からポリマー相(B) および(C) を形成する1 段階以上の重合股階とから成り、トリアルキルアルミニウム化合

物と、無水塩化マグネシウム上に担持されたTiのハロゲン化物またはTiのハロゲンーアルコラートおよび電子供与体化合物を含んで成る固体成分とから得られる触媒を用いる請求項1に配敷の組成物の製造方法であって、前記の固体成分は表面散が $100~\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、多孔度が0.2~c。0.4~c。0.4~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c。0.5~c 0.5~c 0.5~c

- 6. ポリプロピレン重合設階は液状モノマー中で行ない、1段階以上のエチレン-プロピレン 共重合段階は気相中で行なう、請求項5に記載の 方法。
 - 7. 気相中で行なう、静水項5に記載の方法。
 - 8. 請求項1の組成物から得られる製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エラストマー性を有し、長球状粒子

- 3 -

必要とし、成分の機械的均一性は、最終製品に対して最適特性の望ましい釣合いを必ずしも付与するものではない。

したがって、想弾性の望ましい的合いを有する ポリオレフィン組成物を重合法によって製造する ことが必要になってきている。

超弾性を有するポリマー製品を直接重合相で製造する方法は、米国特許第4.298.721 号明細書に記載されている。

前記の特許明細書に記載の無可塑性エラストマーは、エチレンープロピレン混合物をハロゲン化マグネシウム上に担持された特殊な触媒を用いて重合させることによって得られる。この方法で得られるコポリマーは、塑弾性を有するが、融点が比較的低いので(約100~180 ℃)、耐熱性ではない。

米国特許第4.488.185 号明細書には、ポリオレフィン熱可塑性エラストマーをハロゲン化マグネシウム上に担持された立体特異性触媒を用いる2 段階の重合で製造する方法について記載しており、 の形態で得られ、特定の流動性および見掛密度特性を賦与された熱可数性ポリプロピレン組成物、 およびその製造方法に関する。

この数年の間に、エラストマー性を有ししかも 熱可塑性材料に通常用いられる装置および方法を 用いて製品に変換する能力を保持しているポリプ ロピレン組成物は、ますます重要なものになって きている。

前配の組成物は、ポリオレフィン無可塑性エラストマーと呼ばれることがあり、特に自動車、電気ケーブルおよびスポーツ用品の分野において用途が見出だされている。その有利な性能ゆえに、更に高価な無可塑性スチレンやブタジエンを基材とするゴムに取って代わろうとしている。

これらの組成物は、動的加磁条件下で、エチレンープロピレンゴム (BPR) またはエチレンープロピレンゴム (BPDN) を結晶性ポリオレフィン、特にポリプロピレンと混合することによって製造される。

このような製造方法は、かなりのエネルギーを

- 4 -

第一段階では、ホモポリマーポリプロピレンを形成し、第二段階では、好ましくは気相中で行なって、エラストマー性のエチレン/プロピレンコポリマーを形成する。

粒子の凝集を防止するために、第二段階の温度は、比較的低く(50℃未満)保つ。ポリマーは、粉末の形態で得られる。

ゴムコポリマー形成段階において比較的低い温度で行なわなければならないことは、熱交換並びに触媒の生産性が低いという観点からこの方法を不利にする。特許明細書に示されたデーターによれば、組成物は、塩湿でキシレンに不溶性のエチレンポリマー性画分を含んでいない。

米国特許第4.491.852 号明細書には、2段階でポリプロピレン熱可提性エラストマーを製造する方法を記載しており、第一段階でプロピレンを重合させてホモポリマーポリプロピレンにし、第二段階でエチレンープロピレン混合物を重合させてゴム状コポリマーを形成する。第二段階は、常蝶の存在下、縄皮80で~80でで行なう。この混定で

行なうと、後で砕解を必要とする機の形成を伴って、ゴム状コポリマーが部分的に溶解する。特許明細によれば、砕解は、一砕によって行なう。実際には、ゴム状エチレンープロピレンコポリマーの百分率が全ポリマーの約20%を上回る場合、立体特異性触媒の存在下で操作を行なったとしても、粒子の凝集を避けることは不可能であることが知られている(公開欧州特許出願第0029851 号明細書およびベルギー国特許第878.418 号明細書を参照されたい)。

凝集現象は、エチレン・プロピレン共重合段階が気相中で行なわれる場合に特に重大である。反応器の汚れは、実際に気相中での方法を行なう妨げになる。

塩化マグネシウム上に担持された特定の触媒を 用いると、気相中の方法でも、腹弾性特性を育す るポリプロピレン組成物を、十分に高い焼動性お よび嵩密度特性を育する長球状粒子の形態で、し かもあらかじめ粗砕操作をしておくことなく製品 に変換する過常の方法で同様に用いることができ

- 7 -

ロピレンコポリマーであって、85重量%を上回る プロピレンを含み且つアイソタクチック指数が85 を上回るものを10~80重量部、好ましくは20~50 重量部。

- (B) エチレンを含む、室温でキシレンに不溶性の ポリマー國分を10~40重量部、および
- (C) 所望によりジェンを少量含み、室型でキシレンに可溶性であり且つエチレンを40~70重量%含む非品質のエチレン・プロピレンコポリマー断分を80~80重量部、好ましくは80~50重量部。

競合したエチレンの総合量は、20~80重量%である。

各画分の(テトラヒドロナフタレン中186 ℃で 極限粘度を謝定することによって決定した)分子 量は、成分の性質および最終製品のメルトインデ ックスに依存して変化する。下記の範囲が好まし

断分(A) は0.5 ~ 3 d1/g。

勤分(B) プラス(C) は2~8d1/g。

的記の組成物は、平均直径が500~7000mであ

るような組成物を得ることが可能であるというこ とを意外にも見出だした。

この組成物は、その重弾性特性の結果として、 従来の熱可要性ポリオレフィンエラストマーにつ いて考えられる全ての用途に好道である。

更に、この組成物は、形成するゴム相がポリプロピレンマトリックスに均等に分布する条件下で 得られるので、成分を機械的に混合することによって得られる相当する組成物よりも優れた特性を 与える。

また、組成物は、極めて高い活性触媒を用いて 得られるので、前記の組成物中に残留する触媒の 量は極めて少なく、触媒栽留物を除去する必要が ない。

本発明の組成物は、下記を有する。

(A) アイソタクチック指数が90を上回り、好ましくは95~98であるホモポリマーポリプロピレンであるか、またはエチレンおよび/またはαーオレフィンCH₂=CHR(但し、Rは2~6個の炭素原子を有するアルキル基である)との結晶性プ

- 8 -

り、 (70℃での) 旅動性が80秒未満であり、 (充 壊した) 嵩密度が0.4 g/ccを上回り、特に0.4 ~ 0.8 g/ccである長球状粒子の形態で得られる。

組成物は、示差定査無量分析法(DSC) で測定すると、140 でを上回る温度で少なくとも1個の職解ピークを示し、曲げ弾性率は700 Npa 未満、好ましくは200 ~800 Npa であり、ピカー軟化点は、50でを上回り、ショアーA硬度は80を上回り且つショアーD硬度は30を上回り、75%での表留中びは80%未満、特に20~50%であり、引張応力は6Npaを上回り、特に8~20 Npaである。

組成物の電子顕敏鏡下の分析は、分散相が非晶質のエチレン-プロピレンコポリマーから成り、 平均粒度が2m未満であることを示す。

この組成物から得ることができる製品は、特に 自動車、電気ケーブルおよびスポーツ用品の分野 で用いられる。

組成物は、少なくとも2段階からなる重合法で 製造し、第一段階ではプロピレンを重合させて成 分(A) を形成し、次の段階でエチレン-プロピレ ン混合物を重合させて成分(B) および(C) を形成する。

操作は、被または気相中でまたは液ー気相中で 行なう。

好ましい方法は、プロピレンのホモ重合設階を、 様状剤として液状プロピレンを用いて行ない、プロピレンとエチレンの気相中での共重合設階を、 プロピレンの部分的なガス抜きをする外には中間 の政職なしに行なうことである。

プロピレンの重合は、エチレンまたはαーオレフィン例えばプテンー1、ペンテンー1、4ーメチルーペンテンー1の、生成する製品のアイソタクチック指数が85%を上回るような量の存在下で行なうことができる。

プロピレンとエチレンの共宜合はまた、他の α -オレフィンまたは共役した若しくは共役していないジェン例えばプタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、エチリデンーノルボルネン-1の存在下で行なうことができる。

プロピレン重合設階およびプロピレンとエチレ

- 11 -

(外部供与体) との反応生成物を包含する。

本発明の組成物を、鴬密度が高い流動性粒子の 形態で得るためには、固体の触線成分が下記の特 性を示すことが重要である。

表面被が100 m¹/g未装、特に50~80m¹/g。 多孔度が0.25~0.4 cc/g。

触媒成分は、下記の方法にしたがって製造する。 一般的にMgC1₂のモル当たり3モルのアル

コールを含むアルコールとの塩化マグネシウム付加物は、溶験付加物を付加物と遅和しない不活性 故化水素液に乳化させた後、エマルジョンを途や かに冷却して付加物を球状粒子の形態に凝固させ ることによって球状粒子の形態で得られる。

次に、粒子は、50 ${\rm C}\sim 180$ ${\rm C}$ ${\rm C}$ ${\rm C}$ ${\rm C}$ ${\rm M}$ ${\rm S}$ ${\rm C}$ ${\rm I}$ ${\rm C}$ ${$

次いで、付加物は、機度48~50 g/1の冷却した

ンとの共賃合股階の反応温度は、同じであるかまたは異なってもよく、一般的には40 $^{\circ}$ $^{\circ}$

第一般階の圧力は、使用温度で液状プロピレン の素気圧に相当する圧力であり、触媒混合物を供 給するのに用いる少量の不活性器駅剤の蒸気圧お よび分子量の無節剤として用いる水素の過剰圧力 によって無節可能である。

共重合政階に関する圧力は、気相中で行なう場合は、5~80 gtsであることができる。二つの政階に関する滞留時間は、ホモボリマー両分と、ビボリマー8およびC両分との所望な関係によって変化し、一般的には30分間~8時間である。水業および2nEt2のような従来の展知の連鎖移動剤は、分子量調節剤として用いることができる。

重合に用いる触媒は、塩化マグネシウム上に担 持されたチタン化合物および電子供与体化合物 (内部供与体)を含む固体化合物と、トリアルキ ルアルミニウム化合物および電子供与体化合物

- .12 -

TiCl₄に懸濁し、その後温度を80℃~185 ℃ とし、1~2時間この温度に保持する。

アルキル、シクロアルキルまたはアリールフタレート例えばジイソプチル、ジーnープチルおよびジーnーオクチルフタレートから好ましく選択される電子供与体化合物も、TIC1_Aに加える。

過剰のT1C1 $_4$ は、濾過または沈降によって 触いうちに分離し、T1C1 $_4$ による処理を1回 以上繰り返した後、固体はヘプタンまたはヘキサ ンで洗浄して乾燥させる。

このようにして得られる触媒成分は、下記の特性を示す。

表面積:100 ㎡/g未満、特に50~80㎡/g。

多孔度: 0.25~0.4 cc/g.

80%を上回る孔の半径が100 人を上回るような 細孔容積分布。

触媒は、触媒成分をトリアルキルアルミニウム

化合物、好ましくはトリエチルアルミニウムおよびトリイソプチルアルミニウム、および電子供与体化合物であって式R′R′S!(OR)2(但し、R′およびR°は同じであるかまたは異なるものであり、1~18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、Rは1~4個の炭素原子を有するアルキル基)であるシラン化合物から好ましく選択される化合物と混合することによって得られる。

典型的なシランは、ジフェニルジメトキシシラン、ジンクロヘキシルジメトキシシラン、メチルー t - ブチルジメトキシシランおよびジイソプロピルジメトキシシランである。

フェニルトリエトキシシランのようなシラン化 合物も用いることができる。

A 1 / T i 比は、適常10~200 であり、シラン / A] モル比は、1 / 5~1 / 80である。

触媒は、少量のオレフィンと予権接触させ(初 期重合)、炭化水素溶媒の懸濁液に触鎖を保持し、 室温~60℃の温度で重合させて触媒の重量の

- 15 -

表面枝: B.E.T.

多孔度: B.E.T.

萬密度: DIN-58194

統動性: ポリマー100 g が霧斗を通って焼れるのに要する時間であって、関口部の直径1,27cm、 塾が銀直に対して20°で傾斜した延斗の押出量。

粒度測定: ASTN-D 1921-68

白化耐性: 直径12.7mm、和量78gの半球形状パンチから成るラムでの圧入によって得られる試験用のポリマーのディスクに衝撃を施すことによって満定した。白化を生じる最小の高度(h)と、装置によって許される最大高度(78cm)での白化する面積の大きさを測定した。

様々な物理化学的な試験を施す試料は、あらかじめイルガノクス(IRGANOX) [®] 1010を 0.1 重量 % と BHT (2, 6 - ジー t - ブチルーパラクレソール) 0.1 重量%とで安定化した球状粒子の形態のポリマー中から、下記の条件下で GBP V160注入圧力を用いて直接成形している。

ポリマーの溶融温度190 ℃、

0.5 ~ 3 倍の量のポリマーを製造することができる。

操作は、被状モノマーでも行なうことができ、 この場合触媒選量の最大1000倍までの量のポリマーを製造することができる。

下記に記載の特性に関する実施例および本文に 示したデーターは、下記の方法を用いて測定した。

流動度指数(N.F.R.L.): ASTM-D 1238

ユチレン重量%: 赤外分光法

極限粘度: ナトラレン中185 ℃で制定

キシレン可溶分重量%: 〈実施例の前の注記 · を参照されたい)

曲げ弾性率: ASTN-D 790

ノッチ付アイソットレジリエンス:

ASTN-D 256

ピカー (1 kg) 軟化点: ASTN-D 1525

A/D ショアー硬度: ASTN-D 2848

75%での残留伸び: ASTN-D 412

引張応力: ASTM-D 888

- 16 -

成形温皮60℃、

注入時間20秒間、

冷却時間25秒間。

全ビボリマーの重量% (% B p = % C + % B) は、第二段階で供給されるプロピレン-エチレン 混合物の重量を測定することによって計算し、最 終製品の重量と比較する。

本分中に記載の三つの固分A、BおよびCの重量%は、下記の方法で翻定する。

% A = 100 - % B p

% C = S c - P . S p

(式中、ScおよびSpは、最終製品およびポリプロピレン四分Aそれぞれのキシレン可溶性部分の重量%であり、Pは前記の四分と最終製品との重量比である)

% B = 100 - % A = % C

キシレンに可熔性のコポリマー面分 C に含まれるエチレンの重量 % は、下記の式で計算されている。

 函分 C 中のエチレン % = C_F - C_P・Q Y

(式中、 C_P は、最終製品のキシレンに可溶性部分中のエチレン重量%であり、

Cpは、ポリプロピレン動分Aのキシレンに可溶 性部分中のエチレン重量%であり、

Qは、最終製品に対するAの重量函分を乗じ、最 終製品のキシレン可溶性部分の重量面分で割った 函分Aのキシレン可溶性部分の重量%であり、

¥は、全ビポリマー重量%を乗じて100 で割った Cの重量%である。

注記

キシレン可溶性部分の百分率の測定

ポリマー2.5 gをキシレン250 型に185 ℃で提 神しながら溶解させる。20分後に、俗液を提拌を 継続しながら25℃まで冷却した後、80分間静留す る。沈政物を継紙で濾過し、密液は窒素流中で素 発させ、残留物は恒量に違するまで真空下80℃で 乾燥させる。この方法で、電温でキシレンに可溶 性のポリマーの重量%を計算する。室温でキシレ

- 19 -

(A) 第一段階。

オートクレーブに、20℃で、被状プロピレンを 18リットルを加え、固体成分(約0.15g)と、ヘ キサン中10%トリエチルアルミニウム(TBAL)を 76mlとフェニルトリエトキシシラン(PES)(モ ル比AI/PESが10)の適当量との混合物から成る触 鍵コンプレックスを顧に入れる。

触媒系は、プロピレンの圧力で供給する。温度を約10分間で70℃まで上昇させ、重合が完全に終了するまで一定に保つ。水素は、気相中で連続的に定量分析し、所望の機度を一定に保持するために供給する。エチレンをコモノマーとして用いるときは、このオレフィンの適当風を連続的に供給して気相中の百分率を一定に保持する。

所定時間後、ほぼ全量の残留モノマーを80℃、 大気圧でガス抜きすることによって除去する。

(B) 第二段階

第一段階からのホモポリマーは、各種の分析用 は料を採取した後、所定の鑑度に上昇させる。統 いて、プロピレンとエチレンを所望な量の比で順 ンに不治性のポリマーの重量%を、ポリマーのアイソタクチック指数と見なす。このようにして得られる値は、沸騰 n ーヘブタンで抽出することによって測定したアイソタクチック指数と実質的に一致し、定義によりポリプロピレンのアイソタクチック指数に等しい。

実施例

一般的な操作方法

試験は、22 1のステンレス鋼オートクレープ中で、ヘリカル・マグネチック・スターラーを約80 rpmで操作して行なった。

温度および圧力は、特に断らない限り反応中一 定に保つ。

気相は、処理用ガスクロマトグラフィ装置で速 統的に分析する。

操作は、2段階の回分操作であり、第一段階は、 被状をノマー中のプロピレンのホモ重合から成り、 第二段階は、気相中でのエチレンとプロピレンと の共重合から成る。

- 20 -

に供給して設定した気相組成物および圧力を得る。

置合時の圧力は、所望のピポリマーと同様の組成物を有し、90℃のサーモスタットを備えるシリンダー内に入れられたエチレンープロピレン混合物を供給することによって一定に保持する。

供給時間は、触媒系の反応と、計画したホモおよびピポリマーの相対組成を供給するのに必要なピポリマーの量とによって変化する。試験終了時に、粉末を排出し、安定化して窒素流中60℃でオープン乾燥する。用いた触媒成分は、米国特許がって行なうが、10.000 rpmの代わりに3.000 rpmで行なって球状粒子の形態で得られるMgCl2・3C2H50日付加物から製造する。次に、上足なって理解することによってアルコール含量がMgCl2のモル当たり1.5 モルに連するまで脱アルコールを行なう。

部分的に脱アルコールした付加物は、表面積が 8.1 ㎡/gであり、嵩密度が0.584′g/ccである。 前記の付加物25gをTiCl₄625 mlにOでで援 拌しながら加える。

1時間で100 でまで加熱する。温度が40でになったときにジイソブチルフタレートをMg/ジイソブチルフタレートのモル比8で加える。 2時間で100 でまで加熱し、静置させた後、液体は熱いうちに吸引する。 T!C!4550 到を導入し、120 でで1時間加熱する。次に静置させた後、液体を熱いうちに吸引する。 固形物は、無水ヘキサン200 到を用いて60でで6回洗浄した後、室温で3回洗浄する。 真空下で乾燥後の固形物は、下記の特性を示す。

多孔度=0.261 cc/g、

表面積 = 86.5㎡/g、

数密度-0.440 g/cc。

実施した全ての試験および相対的な操作条件は、 表-1Aおよび1Bに示す。

実施例2および4において、外部供与体としてフェニルトリエトキシシランの代わりにジフェニルジメトキシシランを用いた。

- 23 -

表-1B

•					
実施例		1	2	3	4
最終製品					
収率 kgポリマー	/gTi	851	1230	933	1880
ビポリマー(Bp)	重量%	56.8	78.4	78.2	57.4
エチレン	重量%	80.1	41.5	55.1	29.3
極限粘度	d1/g	1.89	2.88	2.44	1.95
流動性指数	g/10°	18.0	1.25	2.7	4.0
キシレン可溶性部分(Sc)	重量%	42.5	42.7	44.2	86.5
画分 B	重量%	16.2	84.8	88.0	21.8
函分 C	重量%	40.1	41.8	40.2	85.8
キシレン可溶性部分中					
のC 2 (Cf)	重量%	42.5	52.1	58.8	44.8
闘分で中のC2	重量%	45.0	58.8	67.5	47.1
融点 (DSC)	T	183	163.5	163	14B
曲げ弾性率	Ира	850	820	270	800
ノッチ付アイソット					
レジリエンス(c.1.)-40	J/a	N.B.	N.B.	950	N.B.
白化耐性 (高さ)	Q00	>76	>76	>76	>78
白化耐性 (面積)	cd	0	0	0	0

表-1A

実施例		1	2	3	4
第一段階	-				
圧力	Ate	88.4	30.4	85.6	81.2
時間	<i>5</i> }	90	80	80	60
気相中のH2	% モル	14.1	0.8	11.9	1.7
気相中のC ₂	% モル	-	-	-	1.55
アイソタクチック指数	重量%	94.6	95.8	95.2	94.7
極限粘度	d1/g	0.88	1.98	0.96	1.86
エチレン	重量%	-	-	-	2.8
キシレン可溶性部分中					
のエチレン	重量%	-	-	-	12.1
第二段階					
湿度	T	60.0	70	80	70
圧力	Ate	12.0	11.8	11.8	11.9
時間	分	215	850	870	405
気相中の日2	* モル	0.4	1.0	2.08	1.1
気相中のC ₂	* モル	29.1	85.2	51.1	83.9
供給する混合物中の					İ
c ₂ /c ₃	vt/vt	45/5	55/4	70/80	51/49

- 24 -

ピカー(1 kg)	च	84	86	18	87
ショアーA硬皮	Ì	97	94	91	95
ショアーD硬度		45	42	88	46
75%での養留伸び	%	48	40	37	40
引張応力(牽引)	Mpa	8.1	12.1	11.7	15.6
充填した嵩密度	kg/i	0.47	0.48	0.48	0.47
70℃での流動性	*	11	11	12	14
顆粒の平均直径	μ m	1400	2000	1400	2000

N. B. は「破損しない」である。

本明細書に開示された本発明の他の特徴、利点および実施競技は、前記の開示を読んだ後に当該技術者に容易に明らかになるであろう。また、本発明の具体的な実施競技はかなり詳細に記載されているが、これらの実施競技の変更および改良も、本発明の趣旨および範囲に戻しない限り行うことができる。

出額人代理人 佐 縣 一 雄